

538,426

Rec'd PCT/PTO 10 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年7月1日 (01.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/055140 A1(51) 国際特許分類:  
10:02, 10:04, 30:00, 30:04

C10M 159/20 // C10N

(74) 代理人: 星野 哲郎, 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目16番10号オーケビル京橋4階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2003/009953

(22) 国際出願日:

2003年8月5日 (05.08.2003)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2002-364910

2002年12月17日 (17.12.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 八木下 和宏 (YAGISHITA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒231-0815 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2004/055140 A1

(54) Title: LUBRICATING OIL ADDITIVE AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 潤滑油添加剤および潤滑油組成物

(57) Abstract: A lubricating oil additive comprising a base oil for lubricating oil mixed with an alkali metal or alkaline earth metal salicylate having C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> hydrocarbon groups at its 3- and 5-positions and a (per-) basic salt thereof (A) and a metallic cleaning agent other than salicylate cleaning agents (B); and a lubricating oil composition based on the same. These lubricating oil additive and lubricating oil composition are excellent in storage stability without any precipitation despite the use of a salicylate cleaning agent in combination with another metallic cleaning agent.

(57) 要約: 潤滑油基油に、(A) 3位及び5位に炭素数1~40の炭化水素基を有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及びその(過)塩基性塩と(B)サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤を配合してなる潤滑油添加剤および潤滑油組成物とすることで、サリシレート系清浄剤と他の金属系清浄剤を併用しても沈殿を発生せず、貯蔵安定性に優れた潤滑油添加剤および潤滑油組成物を提供する。

## 明 細 書

## 潤滑油添加剤および潤滑油組成物

## 5    〔技術分野〕

本発明は、潤滑油添加剤および潤滑油組成物に関し、詳しくは、2種以上の金属系清浄剤を配合してなる、貯蔵安定性に優れた潤滑油添加剤および潤滑油組成物に関する。

## 10   〔背景技術〕

潤滑油にはその用途に応じて各種の性能が要求されているが、特にエンジン油には、高度な熱安定性、高温清浄性、酸化安定性、摩耗防止性等が要求され、摩耗防止剤、無灰分散剤、金属系清浄剤、酸化防止剤等の潤滑油添加剤が配合され製造されている。金属系清浄剤には、サリシレート、フェネート、スルホネート等があり、潤滑油の高温清浄性等を改善するために、これらを単独で、あるいは併用して用いられている。

このような技術分野に関して、例えば、特許文献1（特開平8－176583号公報）や、特許文献2（特開平10－53784号公報）には、塩基価の異なる金属系清浄剤を組合わせて配合したディーゼルエンジン油組成物が開示されている。

しかしながら、これまでに一般的に市販され、使用されてきたモノアルキルサリシレートとサリシレート以外の金属系清浄剤（例えばスルホネート等）を併用すると、貯蔵中に金属系清浄剤に分散させてある炭酸カルシウム等が沈殿し、潤滑油添加剤又は潤滑油の製造ラインフィルター、出荷ラインフィルター、エンジンフィルターなどの目詰まりや潤滑油添加剤製品又は潤滑油製品としての塩基価低下等の品質低下、実使用時に異常摩耗が発生する等の問題を引き起こすことがあることがわかってきた。

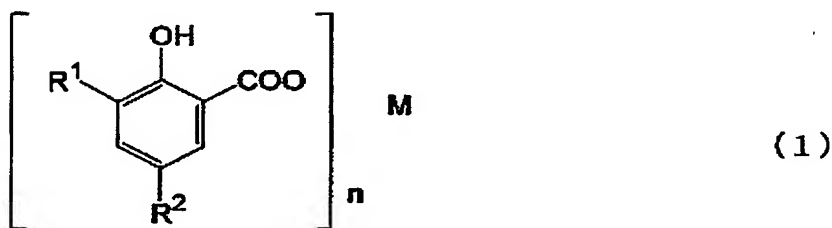
25   特に炭酸カルシウムやホウ酸カルシウム等で（過）塩基化されたモノアルキルサリシレートと中性又は（過）塩基性のスルホネート系清浄剤、特に中性スルホネートを併用した場合には沈殿が早期に発生し、事実上潤滑油添加剤又は潤滑油製品に使用できない状況であり、その改善が求められていた。

〔発明の開示〕

本発明は上記のような事情に鑑み、サリシレート系清浄剤とそれ以外の金属系清浄剤を併用する潤滑油添加剤および潤滑油組成物において、沈殿物が発生せずに貯蔵安定性に優れる潤滑油添加剤および潤滑油組成物を提供することを課題とする。なお、特許文献2（0010）段落には、[高塩基性カルシウムサリチレート／マグネシウムサリチレート]の例として、シェル化学製SAP001、SAP005、SAP007、オスカ化学製OSCA435B、OSCA463が具体的に記載され、その（0012）段落には、[低塩基性カルシウムサリチレート]として、シェル化学製SAP002、オスカ化学製OSCA431Bが具体的に記載されているが、これら市販品は全てモノアルキルタイプのサリシレートを主体（サリシレート構造におけるモノアルキルサリシレートの構成比は90mol%を超える）とするものであり、しかも、特許文献1及び2のいずれにも、上記のような問題については認識すらされていない。

本発明者は、金属系清浄剤として、サリシレートの構造に着目し、鋭意検討を行った結果、特定の構造を有するサリシレートを、サリシレート以外の金属系清浄剤と併用した場合に、潤滑油添加剤及び潤滑油組成物として沈殿物が発生せず貯蔵安定性に極めて優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、潤滑油基油に、（A）サリシレート系清浄剤と（B）サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤を配合してなる潤滑油添加剤および潤滑油組成物であって、当該（A）サリシレート系清浄剤が、一般式（1）で表わされるアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及び／又はその（過）塩基性塩であることを特徴とする潤滑油添加剤および潤滑油組成物である。



（一般式（1）において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～40の炭化水素基を示し、当該炭化水素基は酸素又は窒素を含有していても良く、 $\text{M}$ はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、 $n$ は金属の価数により1又は2を示す。）

前記一般式(1)における $R^1$ 及び $R^2$ のいずれか一方が10～40の炭化水素基、残りの一方が炭素数10未満の炭化水素基(当該炭化水素基は酸素又は窒素を含有してもよい。)、あるいは、 $R^1$ 及び $R^2$ が炭素数10～40の炭化水素基であることが好ましい。

- 5      また、本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、前記(A)成分の金属比が1.1以上である場合に特に有用である。

前記(B)サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート、アルカリ金属又はアルカリ土類金属フェネート及びこれらの(過)塩基性塩から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

- 10      本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、さらに(C)摩耗防止剤、(D)無灰分散剤、(E)酸化防止剤から選ばれる少なくとも1種の潤滑油添加剤を含有することが好ましい。

[発明を実施するための最良の形態]

- 15      以下、本発明について詳述する。

本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物における潤滑油基油は、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油、合成系基油を使用することができる。

- 20      鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、GTL WAX(ガストゥリキッドワックス)を異性化する手法で製造される基油等が例示できる。

- 25      合成系基油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- $\alpha$ -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、及びジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、及びペンタエリスリトールペラ

ルゴネート等のポリオールエステル；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、及び芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれらの混合物等が例示できる。

本発明においては、上記鉱油系基油、上記合成系基油又はこれらの中から選ばれる2種以上の潤滑油の任意混合物等が使用できる。例えば、1種以上の鉱油系基油、1種以上の合成系基油、1種以上の鉱油系基油と1種以上の合成系基油との混合油等を挙げるができる。

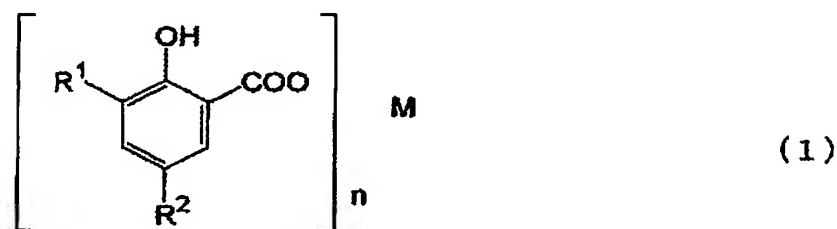
潤滑油基油の芳香族含有量は、特に制限はないが、 $\%C_A$  で10以下であることが好ましく、3以下であることがさらに好ましく、2以下であることが特に好ましい。基油の芳香族含有量を上記のようにすることで酸化安定性により優れる組成物を得ることができる。なお、 $\%C_A$  とは、ASTM D 3238に規定される環分析により求められる、全炭素数に対する芳香族炭素数の百分率を表わす。

潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その100℃での動粘度は、低温粘度特性を良好に保つという観点から20mm<sup>2</sup>/s以下であることが好ましく、より好ましくは10mm<sup>2</sup>/s以下である。一方、その動粘度は、潤滑箇所です十分な油膜を形成して潤滑性を保ち、また潤滑油基油の蒸発損失を低く抑えるという観点から、1mm<sup>2</sup>/s以上であることが好ましく、より好ましくは2mm<sup>2</sup>/s以上である。

潤滑油基油の蒸発損失量としては、NOACK蒸発量で、20質量%以下であることが好ましく、16質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以下であることが特に好ましい。潤滑油基油のNOACK蒸発量を20質量%以下に保つことにより、潤滑油の蒸発損失を低く抑えることができるのみならず、内燃機関用潤滑油として使用する場合は、組成物中の硫黄化合物やリン化合物、あるいは金属分が潤滑油基油とともに排ガス浄化装置へ堆積することを防止して、排ガス浄化性能への悪影響を未然に防ぐことができる。なお、ここでいうNOACK蒸発量とは、CEC L-40-T-87に準拠し、測定したものである。

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は、80以上であることが好ましく、更に好ましくは100以上であり、更に好ましくは120以上である。

本発明における(A)成分は、一般式(1)で表わされるアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及び／又はその(過)塩基性塩である。



一般式(1)における $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～40の炭化水素基を示し、これらは酸素、窒素を含有していても良い。また、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、ナトリウム、カリウム、カルシウム、  
5 マグネシウム等、好ましくはカルシウム、マグネシウム、特にカルシウムが望ましく、  
nは金属の価数により1又は2を示す。

上記炭素数1～40の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキル置換シクロアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、  
10 プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコン  
15 チル基等の炭素数1～40のアルキル基（これらは直鎖状であっても分枝状であっても良い）、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル  
20 基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～10のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘ  
25 プタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基等のアルケニル基（これらアル

ケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である)、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基等の炭素数7～10のアルキルアリール基(アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である)、

5 ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等の炭素数7～10のアリールアルキル基(これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい)を挙げることができる。

また、上記 $R^1$ 、 $R^2$ の組み合わせとしては、特に制限はないが、好ましいものとしては、以下に示す①又は②の組み合わせが挙げられる。

10 ①  $R^1$  及び $R^2$  の一方が炭素数10～40、好ましくは炭素数10～20未満又は20～30の炭化水素基、残りの一方が炭素数10未満、好ましくは5未満、特に好ましくは1の炭化水素基

②  $R^1$  及び $R^2$  がそれぞれ炭素数10～40、好ましくは10～20未満又は20～30の炭化水素基であり、これらは同一であることが好ましい。

15 なお、炭素数10～40の炭化水素基としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等の重合体又は共重合体等から誘導される、下記一般式(2)で表わされる第2級アルキル基が好ましい。



ここで $x$ 、 $y$ は0～37、かつ $x+y$ は7～37、好ましくは $x$ 、 $y$ は0～27、

20 かつ $x+y$ は7～27、さらに好ましくは $x$ 、 $y$ は0～16、かつ $x+y$ は7～16、又は、 $x$ 、 $y$ は0～23、かつ $x+y$ は17～23、特に好ましくは $x$ 、 $y$ は0～15、かつ $x+y$ は11～15の整数を示す。

また、炭素数10未満の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1～10未満のアルキル基が挙げられ、これらは酸素又は窒素

25 を含有していても良く、例えば $-\text{COOH}$ 基が挙げられる。これらの中では $t$ -ブチル基、メチル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

(A) 成分の製造方法としては、特に制限はなく、特公昭 48-35325 号公報、特公昭 50-3082 号公報等の開示される公知の方法を用いることができるが、例えば、 $R^1$ 、 $R^2$  の一方が炭素数 10~20 未満又は炭素数 20~30 のアルキル基で、残りの一方がメチル基の場合、オルトクレゾール又はパラクレゾールを出発原料として、パラ位又はオルト位に炭素数 10~20 未満又は炭素数 20~30 のオレフィンを用いてアルキレーション、次いでカルボキシレーションし、さらにアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物等の金属塩基と反応させたり、又は一度ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩としてからアルカリ土類金属塩と置換させること等により得られる。また、フェノールを出発原料とする場合、フェノール 1 mol に対し、1.5~4 mol、好ましくは 2~3 mol の炭素数 10~20 未満又は炭素数 20~30 のオレフィンを用いてアルキレーション、次いでカルボキシレーションする工程（あるいはその逆の工程）で製造すれば良い。

本発明における (A) 成分において、一般式 (1) で表わされるサリシレート以外のサリシレート、すなわち、炭素数 1~40 のアルキル基を有する 3-アルキルサリシレート、4-アルキルサリシレート及び 5-アルキルサリシレート等のモノアルキルサリシレートは、一般式 (1) で表わされるサリシレートの製造過程における不純物に起因して、あるいは任意成分として含有されても良いが、その構成比は 50 mol % 以下であることが好ましく、30 mol % 以下であることがより好ましく、10 mol % 以下であることがさらに好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。

モノアルキルサリシレートの含有量を上記のように制限することで、スルホネート等と併用した場合に沈殿物の発生が抑制された組成物を得ることができる。また、例えば、上記のようにオルトクレゾール又はパラクレゾールを出発原料として得られる 3-アルキル-5-メチルサリシレートあるいは 3-メチル-5-アルキルサリシレート等の場合、モノアルキルサリシレートを実質的に含有せず、上記フェノールを出発原料として得られるジアルキルサリシレートの場合、フェノール 1 mol に対し 2 mol 以上のオレフィンを用いてアルキレーションするか、得られたモノ及びジアルキルサリシレート混合物からモノアルキルサリシレートを分離除去すれば、モノアルキルサリシレートの含有量を低減することが可能である。



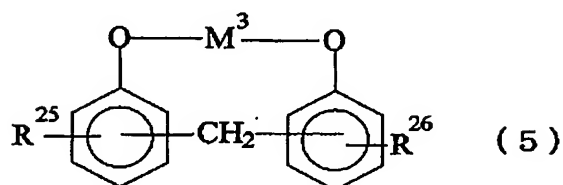
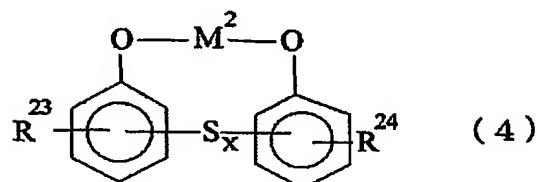
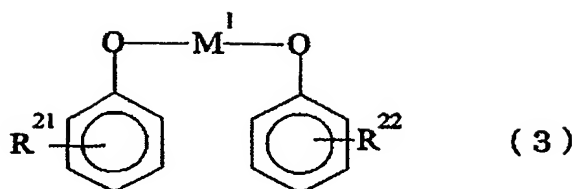
本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物における（Ｂ）成分は、サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤、すなわち、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート系、フェネート系、カルボキシレート系、ナフテネート系のアルカリ金属又はアルカリ土類金属系清浄剤等が挙げられる。本発明では、これらからなる群より選ばれる１種又は２種以上のアルカリ金属又はアルカリ土類金属系清浄剤を使用することができ、アルカリ土類金属スルホネート系清浄剤、アルカリ土類金属フェネート系清浄剤、特にアルカリ土類金属スルホネート系清浄剤を好ましく使用することができる。

アルカリ土類金属スルホネートとしては、分子量３００～１５００、好ましくは４００～７００のアルキル芳香族化合物をスルホン化することによって得られるアルキル芳香族スルホン酸のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及び／又はカルシウム塩であり、カルシウム塩が好ましく用いられる。

上記アルキル芳香族スルホン酸としては、具体的にはいわゆる石油スルホン酸や合成スルホン酸等が挙げられる。

上記石油スルホン酸としては、一般に鉱油の潤滑油留分のアルキル芳香族化合物をスルホン化したものやホワイトオイル製造時に副生する、いわゆるマホガニー酸等が用いられる。また合成スルホン酸としては、例えば洗剤の原料となるアルキルベンゼン製造プラントから副生したり、炭素数２～１２のオレフィン（エチレン、プロピレン等）のオリゴマーをベンゼンにアルキル化することにより得られる、直鎖状や分枝状のアルキル基を有するアルキルベンゼンをスルホン化したもの、あるいはジノニルナフタレン等のアルキルナフタレンをスルホン化したもの等が用いられる。またこれらアルキル芳香族化合物をスルホン化際のスルホン化剤としては特に制限はないが、通常発煙硫酸や無水硫酸が用いられる。

アルカリ土類金属フェネートとしては、例えば、アルキルフェノール、アルキルフェノールサルファイド、アルキルフェノールのマンニッヒ反応物のアルカリ土類金属塩、特にマグネシウム塩及びカルシウム塩が挙げられる。具体的には、下記一般式（３）、（４）及び（５）で表されるものを挙げることができる。



上記一般式 (3)、(4)、及び (5) において、 $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 2}$ 、 $R^{2\ 3}$ 、 $R^{2\ 4}$ 、 $R^{2\ 5}$  及び  $R^{2\ 6}$  はそれぞれ同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 4～30、好ましくは 6～18 の直鎖又は分枝のアルキル基を示し、 $M^1$ 、 $M^2$  及び  $M^3$  は、それぞれアルカリ土類金属、好ましくはカルシウム又はマグネシウムを示し、 $x$  は 1 または 2 を示す。

上記  $R^{2\ 1}$ 、 $R^{2\ 2}$ 、 $R^{2\ 3}$ 、 $R^{2\ 4}$ 、 $R^{2\ 5}$  及び  $R^{2\ 6}$  で表されるアルキル基としては、具体的には、それぞれ個別に、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、及びトリアコンチル基等が挙げられる。これらは直鎖でも分枝でもよい。これらはまた 1 級アルキル基、2 級アルキル基又は 3 級アルキル基でもよい。

なお、本発明の (A) 成分及び (B) 成分としては、上記のようにして得られた中性塩だけでなく、さらにこれら中性塩と過剰のアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩やアルカリ金属又はアルカリ土類金属塩基 (アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水

酸化物や酸化物)を水の存在下で加熱することにより得られる塩基性塩や、炭酸ガス又はホウ酸若しくはホウ酸塩の存在下で中性塩をアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物等の塩基と反応させることにより得られる過塩基性塩も含まれる。

なお、これらの反応は、通常、溶媒（ヘキサン等の脂肪族炭化水素溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、軽質潤滑油基油等）中で行われ、その金属含有量が1.0～20質量%、好ましくは2.0～16質量%のものが得られる。

本発明において（A）成分、（B）成分としては、その金属比に特に制限はなく、金属比が1～40、好ましくは1～20の（A）成分及び（B）成分を使用することができるが、沈殿物を発生させる可能性のあるサリシレートが、炭酸カルシウム等（過）塩基化されたモノアルキルサリシレートであることから、（A）成分の金属比としては、1.1以上、好ましくは1.5以上、特に好ましくは2.3以上であり、好ましくは10以下、より好ましくは6以下であって、このような範囲の金属比となる（A）成分は極めて有用である。また、前記金属比1.1以上のモノアルキルサリシレート、例えば2.7のモノアルキルサリシレートと、（B）成分としてスルホネート系清浄剤を併用した場合には、当該スルホネート系清浄剤の金属比が1であっても10であっても沈殿を発生してしまうが、当該スルホネート系清浄剤の金属比が小さいほど（例えば5以下、あるいは2以下、特に1の場合）早期に沈殿が発生するため、このような金属比の小さい（B）成分と前記のような金属比の（A）成分とを併用することは極めて有用である。また、（A）成分及び（B）成分の金属比がそれぞれ1の場合、炭酸カルシウム等に起因する沈殿は発生しえないため、この場合も好ましい。

なお、ここでいう金属比とは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートあるいはアルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート等における金属元素の価数×金属元素含有量（mol%）／せっけん基含有量（mol%）で表され、金属元素とは、カルシウム、マグネシウム等、せっけん基とはアルキルサリチル酸基、アルキルスルホン酸基等を意味する。

本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物において、（A）成分及び（B）成分の含有量は、特に制限はなく、潤滑油添加剤として、あるいは潤滑油製品として必要に応じて決定されるが、好ましくは、それぞれ、組成物全量基準で、その下限値は、0.

0.1質量%、好ましくは0.1質量%であり、その上限値は、40質量%、好ましくは20質量%、特に好ましくは10質量%以下である。また、内燃機関用潤滑油組成物として使用する場合、(A)成分及び(B)成分の好ましい含有量の例としては、潤滑油組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属元素換算量で、(A)成分を5質量%以下、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以下とし、(B)成分を5質量%以下、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下、さらに好ましくは0.3質量%以下、最も好ましくは0.15質量%以下とし、金属比が2以下の(B)成分(特にスルホネート)の場合、相対的にせっけん基(スルホン酸等)の含有量が高まるため、好ましくは0.08質量%以下、特に好ましくは0.05質量%以下となるように含有させることが望ましい。

本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、潤滑油基油に、上記(A)成分と(B)成分とを配合してなる潤滑油添加剤および潤滑油組成物であるが、貯蔵安定性に優れるだけでなく、高温清浄性、塩基価維持性、酸化安定性等にも優れるものであり、その性能をさらに向上させる目的で、あるいは、その他の必要な性能を向上させる目的で、(C)摩耗防止剤、(D)無灰分散剤、(E)酸化防止剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤、あるいは、さらに公知の添加剤、例えば、摩擦調整剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤、及び着色剤等から選ばれる1種以上の添加剤を任意に配合することができ、これらを配合した添加剤パッケージとして、あるいは潤滑油製品として供することができる。

(C)摩耗防止剤としては、ジチオリン酸亜鉛、ジチオカルバミン酸亜鉛、チオリン酸エステル類、ジスルフィド類、硫化オレフィン類、硫化油脂類等の硫黄含有化合物、(亜)リン酸モノエステル又はジエステル類及びその金属(亜鉛等)塩又はアミン塩、(亜)リン酸トリエステル等が挙げられる。これらは通常、0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%の範囲で含有させることができる。なお、本発明における(A)成分は、モノアルキルタイプのサリシレートを使用した場合に比べ、これら(C)摩耗防止剤の作用を阻害しにくいため、本発明の潤滑油組成物において(C)成分を使用する場合、その含有量を低減することが可能となる。例えば、硫黄を含有する摩耗防止剤であれば、潤滑油組成物全量基準で、硫黄元素換算量で0.2質量%

以下、好ましくは0.15質量%以下とすることができ、リンを含有する摩耗防止剤であれば、潤滑油組成物全量基準リン元素換算量で0.08質量%以下、さらには、0.05質量%以下とすること可能となり、内燃機関用潤滑油組成物として使用する場合に、排ガス浄化触媒への悪影響をより低減することができ、有用である。

- 5 (D) 無灰分散剤としては、コハク酸イミド系無灰分散剤、ベンジルアミン系無灰分散剤、ポリブテニルアミン系無灰分散剤及びこれらのホウ素化合物、含酸素有機化合物、リン化合物、硫黄化合物等による変性化合物等が挙げられる。これらは通常0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%の範囲で含有させることができる。

- 10 (E) 酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、オクチル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、オクチル-3-(3-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤やフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキルフェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、及びジアルキルジフェニルアミン等のアミン系  
15 酸化防止剤、モリブデン系や銅系の金属系酸化防止剤等の潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用可能である。これら通常0.01～10質量%、好ましくは0.1～5質量%の範囲で含有させることができる。

摩擦調整剤としては、ジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪酸アミド、脂肪族エーテル等が挙げられる。

- 20 粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの重合体又は共重合体若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はさらに窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤、非分散型又は分散型エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体( $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる)若しくはその水素化物、ポリイソブチレン若しくはその水添物、  
25 スチレン-ジエン共重合体の水素化物、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体及びポリアルキルスチレン等が挙げられる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型が

- リメタクリレートの場合では、通常5,000~1,000,000、好ましくは100,000~900,000のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の場合は通常800~5,000、好ましくは1,000~4,000のものが、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は通常800~500,000、好ましくは3,000~200,000のものが用いられる。

またこれらの粘度指数向上剤の中でもエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油添加剤および潤滑油組成物を得ることができる。上記粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができる。

- 10 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、及びイミダゾール系化合物等が挙げられる。

防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、及び多価アルコールエステル等が挙げられる。

- 15 抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、及びポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

- 金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、  
20 1,3,4-チアジアゾールポリスルフィド、1,3,4-チアジアゾリル-2,5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、及び $\beta$ -( $\alpha$ -カルボキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等が挙げられる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコール、及びフルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

- 25 これらの添加剤を本発明の潤滑油添加剤に含有させる場合には、その潤滑油添加剤を使用する潤滑油組成物の使用目的に応じてこれらの添加剤を適宜加えて、いわゆる添加剤パッケージを構成することができる。また、これらの添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は潤滑油組成物全量基準で、摩擦調整剤では0.1~5質量%、粘度指数向上剤では0.1~20質量%、腐食防止剤、防錆剤、

抗乳化剤ではそれぞれ 0.005～5 質量%、金属不活性化剤では 0.005～1 質量%、消泡剤では 0.0005～1 質量%の範囲で通常選ばれる。

[実施例]

- 5 以下に本発明の内容を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

実施例 1～8、比較例 1～8

表 1 及び表 2 に示されるように本発明の潤滑油組成物（実施例 1～8）、比較用の潤滑油組成物（比較例 1～8）をそれぞれ調製した。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
水素化精製鉱油 1)	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
溶剤精製鉱油 2)	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
過塩基性Caモノアルキルサリシレート1 3)	質量%	—	—	—	—	—	—	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	—	—	—	—	—	—
過塩基性Caモノアルキルサリシレート2 4)	質量%	—	—	—	—	—	—	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	—	—	—	—	—	—
(A)過塩基性Ca3アルキル5メチルサリシレート 5)	質量%	4	4	2.5	—	—	—	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	(0.24)	(0.24)	(0.18)	—	—	—	—
(A)過塩基性Caジアルキルサリシレート 6)	質量%	—	—	—	4	4	2.5	2.5
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	—	—	(0.24)	(0.24)	(0.18)	(0.18)
(B)中性Caスルホネート 7)	質量%	1	1	—	1	1	—	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	(0.02)	(0.02)	—	(0.02)	(0.02)	—	—
(B)過塩基性Caスルホネート 8)	質量%	—	—	1	—	—	1	1
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	—	(0.1)	—	—	(0.1)	(0.1)
(C)ZDTP 9)	質量%	1	1	1	1	1	1	1
リン元素換算量	質量%	(0.07)	(0.07)	(0.07)	(0.07)	(0.07)	(0.07)	(0.07)
(D)無灰分散剤 10)	質量%	5	5	5	5	5	5	5
(E)酸化防止剤 11)	質量%	2	2	2	2	2	2	2
粘度指数向上剤 12)	質量%	4	4	4	4	4	4	4
抗乳化剤 13)	質量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
貯蔵安定性試験(vol%)	1 WEEK	無	無	無	無	無	無	無
	2 WEEK	無	無	無	無	無	無	無
	3 WEEK	無	無	無	無	無	無	無
	4 WEEK	無	無	無	無	無	無	無

1) %C<sub>A</sub>: 0、硫黄分: 0質量ppm、100°C動粘度: 6.5mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 125

2) %C<sub>A</sub>: 6.5、硫黄分: 1700質量ppm、100°C動粘度: 6.9mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 100

3) Infineum C9371(SAP001) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18、モノアルキル体構成比: 96mol%

4) OSCA463 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18、モノアルキル体構成比: 95mol%

5) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18

6) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18

7) 全塩基価: 20mgKOH/g、Ca含有量: 2.35質量%、金属比: 1.0

8) 全塩基価: 300mgKOH/g、Ca含有量: 10.4質量%、金属比: 10.0

9) アルキル基: 1, 3ジメチルブチル基、リン含有量: 7.2質量%、硫黄含有量: 14.4質量%

10) ポリブチルコハク酸イミド、ポリブチル基の数平均分子量: 1300

11) フェノール系およびアミン系酸化防止剤(1:1)

12) OCP 平均分子量: 15万

13) 抗乳化剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル



表 2

	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6		比較例7		比較例8	
	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部	質量%	残部
水素化精製鉱油 1)																
溶剤精製鉱油 2)																
過塩基性Caモノアルキルサルシレート1 3)	質量%	4	質量%	4	質量%	2.5	質量%	2.5	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	(0.24)	質量%	(0.24)	質量%	(0.18)	質量%	(0.18)	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
過塩基性Caモノアルキルサルシレート2 4)	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	4	質量%	4	質量%	2.5	質量%	2.5
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	(0.24)	質量%	(0.24)	質量%	(0.18)	質量%	(0.18)
(A)過塩基性Ca3アルキル5メチルサルシレート 5)	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
(A)過塩基性Caジアルキルサルシレート 6)	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
(B)中性Caスルホネート 7)	質量%	1	質量%	1	質量%	—	質量%	—	質量%	1	質量%	1	質量%	—	質量%	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	(0.02)	質量%	(0.02)	質量%	—	質量%	—	質量%	(0.02)	質量%	(0.02)	質量%	—	質量%	—
(B)過塩基性Caスルホネート 8)	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
アルカリ土類金属元素換算量	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—	質量%	—
(C)ZDTP 9)	質量%	1	質量%	1	質量%	1	質量%	1	質量%	1	質量%	1	質量%	1	質量%	1
リン元素換算量	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)	質量%	(0.07)
(D)無灰分散剤 10)	質量%	5	質量%	5	質量%	5	質量%	5	質量%	5	質量%	5	質量%	5	質量%	5
(E)酸化防止剤 11)	質量%	2	質量%	2	質量%	2	質量%	2	質量%	2	質量%	2	質量%	2	質量%	2
粘度指数向上剤 12)	質量%	4	質量%	4	質量%	4	質量%	4	質量%	4	質量%	4	質量%	4	質量%	4
抗乳化剤 13)	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01	質量%	0.01
貯蔵安定性試験(vol%)	1 WEEK	有(0.3)	2 WEEK	有(0.3)	3 WEEK	有(0.3)	4 WEEK	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)	有(0.3)

1) %Ca: 0、硫黄分: 0 質量ppm、100°C動粘度: 6.5 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 125

2) %Ca: 6.5、硫黄分: 1700 質量ppm、100°C動粘度: 6.9 mm<sup>2</sup>/s、粘度指数: 100

3) Infineum C9371(SAP001) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1 質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18、モノアルキル体構成比: 96mol%

4) OSCA463 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1 質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18、モノアルキル体構成比: 95mol%

5) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1 質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18

6) 全塩基価: 170mgKOH/g、Ca含有量: 6.1 質量%、金属比: 2.7、アルキル基: C14、C16、C18

7) 全塩基価: 20mgKOH/g、Ca含有量: 2.35 質量%、金属比: 1.0

8) 全塩基価: 300mgKOH/g、Ca含有量: 10.4 質量%、金属比: 10.0

9) アルキル基: 1,3ジメチルブチル基、リン含有量: 7.2 質量%、硫黄含有量: 14.4 質量%

10) ポリブチニルコハク酸イミド、ポリブチニル基の数平均分子量: 1300

11) フェノール系およびアミン系酸化防止剤(1:1)

12) OCP 平均分子量: 15万

13) 抗乳化剤: ポリオキシエチレンアルキルエーテル

得られた組成物について以下の貯蔵安定性試験を行った。

#### (1) 貯蔵安定性試験

得られた潤滑油組成物 100 ml を遠心分離用目盛試験管（例えば J I S K 2601 参照）に入れ、0℃×1 週間→60℃×1 週間→0℃×1 週間→60℃×1 週間のサイクル試験を行い、沈殿物の有無を目視評価した。

#### 実施例 1～8

- 5 実施例 1～8 の本発明にかかる潤滑油組成物は、潤滑油基油に、（A）成分として金属比が 2.7 の炭酸カルシウム過塩基性カルシウム（3-アルキル-5-メチル）サリシレート又はカルシウム（3,5-ジアルキル）サリシレート、（B）成分として、金属比 1 又は 10 の炭酸カルシウム過塩基性カルシウムスルホネートを用い、（C）ジチオリン酸亜鉛、（D）コハク酸イミド及び（E）フェノール系及びアミン系酸化防止剤、粘度指数向上剤、抗乳化剤を配合したものであり、上記サイクル試験において 4 週間経過しても沈殿物は発生せず、良好な貯蔵安定性を示した。なお、（B）成分として金属比 1 のカルシウムフェネートを使用したのが、同様に沈殿物は発生せず、良好な貯蔵安定性を示した。

#### 比較例 1～8

- 15 一方、実施例 1～8 における（A）成分に代え、金属比 2.7 の炭酸カルシウム過塩基性カルシウム（モノアルキル）サリシレート（サリシレート構造において、モノアルキルサリシレートの構成比は、Infineum 社製 C9371（旧シェル化学製 SAP001 に相当）が 96 mol %、オスカ化学社製 OSCA463 が 95 mol %）と金属比 1 のカルシウムスルホネートを使用した場合（比較例 1、2、5、6）は 1 週間以内で、金属比 2.7 のカルシウム（モノアルキル）サリシレートと金属比 10 の過塩基性カルシウムスルホネートを併用した場合（比較例 3、4、7、8）、2 週間以内で、それぞれ炭酸カルシウムと思われる白色の沈殿物が明らかに発生し、貯蔵安定性に劣ることがわかる。

#### 25 [産業上の利用可能性]

本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、沈殿物が発生せず、貯蔵安定性に優れるものであり、特に沈殿発生のためにこれまで製品として流通しえなかった、あるいは流通したとしてもトラブルの原因となっていた（過）塩基性サリシレートと（中性）スルホネート等の金属系清浄剤とを併用した潤滑油添加剤製品あるいは潤滑油製

品を供給することが可能となった。また、サリシレート含有潤滑油とその他の金属系清浄剤含有潤滑油とが混合されたり、貯蔵タンクの油種切り替え時等にこれらが混入してしまう局面においても、トラブルの発生を未然に防ぐことが可能となった。また、本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、高温清浄性や酸化安定性にも優れ、ロ

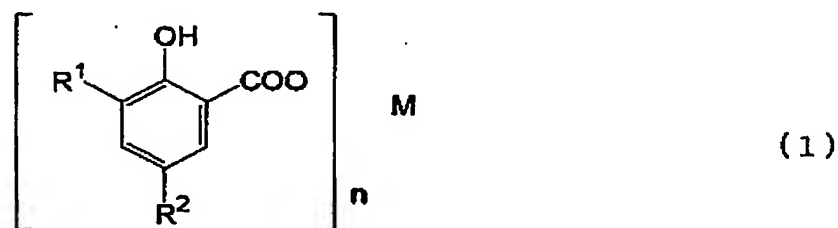
5   ングドレイン化が可能となることを確認しており、また、各種添加剤の配合により所望の性能を付与することが可能となる。従って、本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、潤滑油添加剤として、あるいは潤滑油組成物として有用であり、二輪車、四輪車、発電用、船用等のガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ガスエンジン等の内燃機関用潤滑油添加剤および潤滑油組成物、特にロングドレイン性能をより高め

10   ることができることから、低硫黄の燃料（例えば、硫黄分50質量ppm以下、好ましくは10質量ppm以下のガソリン、軽油、天然ガス、LPG、あるいは実質的に硫黄を含有しない水素、ジメチルエーテル（DME）、ガストゥリキッド（GTL）燃料（軽油留分、ガソリン留分）、アルコール燃料等）を使用する内燃機関用潤滑油添加剤および潤滑油組成物として好ましく使用することができる。

15   また、本発明の潤滑油添加剤および潤滑油組成物は、上記のような貯蔵安定性や高温清浄性、酸化安定性の向上が要求される潤滑油、例えば、自動又は手動変速機等の駆動系用潤滑油、グリース、湿式ブレーキ、油圧作動油、タービン油、圧縮機油、軸受け油、冷凍機油等の潤滑油およびそれに使用される添加剤としても好適に使用することができる。

## 請求の範囲

1. 潤滑油基油に、(A) サリシレート系清浄剤と (B) サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤を配合してなる潤滑油添加剤であって、当該 (A) サリシレート系清  
 5 浄剤が、一般式 (1) で表わされるアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及び／又はその (過) 塩基性塩であることを特徴とする潤滑油添加剤。



- (一般式 (1) において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数 1～40 の炭化水素基を示し、当該炭化水素基は酸素又は窒素を含有していても良  
 10 く、M はアルカリ金属又はアルカリ土類金属、n は金属の価数により 1 又は 2 を示す。)
2. 前記一般式 (1) における  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  のいずれか一方が 10～40 の炭化水素基、残りの一方が炭素数 10 未満の炭化水素基 (当該炭化水素基は酸素又は窒素を含有してもよい。) であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油添加剤。
- 15 3. 前記一般式 (1) における  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  が炭素数 10～40 の炭化水素基であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油添加剤。
4. 前記 (A) 成分が、金属比が 1.1 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の潤滑油添加剤。
5. 前記 (B) サリシレート系清浄剤以外の金属系清浄剤が、アルカリ金属又はアル  
 20 カリ土類金属スルホネート及びその (過) 塩基性塩から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の潤滑油添加剤。
6. さらに (C) 摩耗防止剤、(D) 無灰分散剤、(E) 酸化防止剤から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の潤滑油添加剤。

7. 潤滑油基油に請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の潤滑油添加剤を配合してなる潤滑油組成物。

8. 請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の潤滑油添加剤を使用することを特徴とする、サリシレート系清浄剤及びその他の金属系清浄剤を含有する潤滑油組成物の貯蔵安

5 定性向上方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/09953

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10M159/20//C10N10:02, 10:04, 30:00, 30:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10M159/20-159/24, C10N10:02-10:04, 30:00, 30:04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/28095 A1 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING CO.), 08 December, 1994 (08.12.94), & AU 9469595 A & CA 2163206 C & DE 69411563 T2 & EP 700425 A1 & JP 6-336592 A & NO 9504709 A & US 5672572 A	1-8
Y	WO 01/44417 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING CO.), 21 June, 2001 (21.06.01), & EP 1252275 A1 & JP 2003-517092 A & NO 200202841 A & US 6140281 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 November, 2003 (04.11.03)Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP03/09953

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1146925 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.), 26 March, 1969 (26.03.69), & AT 287893 B & BE 717159 A & CH 508716 A & DE 1769670 A1 & ES 355462 A1 & FI 49318 B & FR 1569519 A & JP 48-35325 B1 & NL 6808968 A & NO 123441 B & SE 335196 B	1-8
Y	GB 1184020 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.), 19 December, 1968 (19.12.68), & CA 875003 A & DE 1963320 A1 & FR 2022268 A1 & JP 50-3082 B1 & NL 169730 B & US 3704315 A	1-8
Y	JP 8-176583 A (Cosmo Research Institute et al.), 09 July, 1996 (09.07.96), (Family: none)	1-8
Y	JP 8-283764 A (Cosmo Research Institute et al.), 29 October, 1996 (29.10.96), (Family: none)	1-8
Y	JP 10-102082 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 21 April, 1998 (21.04.98), (Family: none)	1-8
Y	JP 11-29784 A (Nippon Oil Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), (Family: none)	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C10M 159/20  
//C10N 10:02, 10:04, 30:00, 30:04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C10M 159/20-159/24  
C10N 10:02-10:04, 30:00, 30:04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 94/28095 A1 (EXXON RESEARCH & ENGINEERING COMPANY), 1994. 12. 08 &AU 9469595 A &CA 2163206 C &DE 69411563 T2 &EP 700425 A1 &JP 6-336592 A &NO 9504709 A &US 5672572 A	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広 印

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/44417 A1 (EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) , 2001. 06. 21 &EP 1252275 A1 &JP 2003-517092 A &NO 200202841 A &US 6140281 A	1-8
Y	GB 1146925 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) , 1969. 03. 26 &AT 287893 B &BE 717159 A &CH 508716 A &DE 1769670 A1 &ES 355462 A1 &FI 49318 B &FR 1569519 A &JP 48-35325 B1 &NL 6808968 A &NO 123441 B &SE 335196 B	1-8
Y	GB 1184020 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) , 1968. 12. 19 &CA 875003 A &DE 1963320 A1 &FR 2022268 A1 &JP 50-3082 B1 &NL 169730 B &US 3704315 A	1-8
Y	JP 8-176583 A (株式会社コスモ総合研究所 外1名) , 1996. 07. 09 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 8-283764 A (株式会社コスモ総合研究所 外1名) , 1996. 10. 29 (ファミリーなし)	1-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-102082 A (出光興産株式会社) , 1998. 04. 21 (ファミリーなし)	1-8
Y	J P 11-29784 A (日本石油株式会社) , 1999. 02. 02 (ファミリーなし)	1-8